

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-323576

(43)Date of publication of application : 26.11.1999

(51)Int.Cl.

C23F 1/00  
G02F 1/13  
// H01L 21/306  
H05K 3/06

(21)Application number : 10-142334

(71)Applicant : SUMITOMO PRECISION PROD  
CO LTD

(22)Date of filing : 08.05.1998

(72)Inventor : MATSUMOTO HITOSHI  
AWANO NORIYASU  
MIZUKAWA SHIGERU

## (54) WET ETCHING METHOD

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To enable wet etching of a fine pattern.

SOLUTION: A substrate before wet etching treatment is irradiated with UV rays in air. The substrate as heated by irradiation of UV rays is subjected to wet etching. The UV rays are excimer laser light with 172 nm center wavelength emitted by an excimer lamp. By using the excimer light, org. substances remaining on the substrate surface are oxidized and decomposed by the irradiation in a short time in air. At the same time, the substrate is preheated to 30 to 40° C which is proper for wet etching.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-323576

(43) 公開日 平成11年(1999)11月26日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	F I
C 2 3 F 1/00	1 0 1	C 2 3 F 1/00 1 0 1
G 0 2 F 1/13	1 0 1	G 0 2 F 1/13 1 0 1
// H 0 1 L 21/306		H 0 5 K 3/06 A
H 0 5 K 3/06		H 0 1 L 21/306 Z

審査請求 未請求 請求項の数 4 F D (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平10-142334

(22) 出願日 平成10年(1998) 5 月 8 日

(71) 出願人 000183369

住友精密工業株式会社

兵庫県尼崎市扶桑町 1 番10号

(72) 発明者 松本 仁史

兵庫県尼崎市扶桑町 1 番10号 住友精密工業株式会社内

(72) 発明者 粟野 憲康

兵庫県尼崎市扶桑町 1 番10号 住友精密工業株式会社内

(72) 発明者 水川 茂

兵庫県尼崎市扶桑町 1 番10号 住友精密工業株式会社内

(74) 代理人 弁理士 生形 元重 (外 1 名)

(54) 【発明の名称】 ウエットエッチング方法

(57) 【要約】

【課題】 微細パターンのウエットエッチングを可能にする。

【解決手段】 ウエットエッチング処理直前の基板に大気中で紫外線を照射する。紫外線の照射により加熱された状態の基板にウエットエッチングを行う。紫外線は、エキシマランプにより発生させた、中心波長が172nmのエキシマ光とする。エキシマ光を用いると、大気中での短時間の照射により、基板表面に残る有機物質が酸化分解される。同時に、その基板がウエットエッチングに適した30～40℃に予熱される。

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 ウエットエッチング処理直前の基板に、172nmの波長を主体とする紫外線を照射する工程と、紫外線の照射により加熱された状態の基板に対してウエットエッチング処理を行う工程とを包含することを特徴とするウエットエッチング方法。

【請求項 2】 前記紫外線は、エキシマランプにより発生させた中心波長が172nmのエキシマ光であることを特徴とする請求項 1 に記載のウエットエッチング方法。

【請求項 3】 前記紫外線を照射する雰囲気は大気である請求項 1 又は 2 に記載のウエットエッチング方法。

【請求項 4】 前記基板の加熱温度は30～40℃である請求項 1、2 又は 3 に記載のウエットエッチング方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明はLCD等の製造に使用されるウエットエッチング方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】LCDの製造では、ガラス基板の表面上に、パターンニングされた薄膜が繰り返し積層される。それぞれの薄膜形成工程では、成膜－レジスト塗布－露光－現像－エッチング－レジスト除去が実施される。即ち、現像では露光部分のレジストが除去され、現像に続くエッチングでは、残ったレジストをマスクとして薄膜が選択的に除去されることにより、パターンニングされた薄膜が形成される。

【0003】ここにおけるエッチングとしてはウエットエッチングとドライエッチングがある。ウエットエッチングは酸液により薄膜を分解除去し、ドライエッチングはフッ素系ガスや塩素系ガス等により薄膜を分解除去する。

【0004】ウエットエッチングとドライエッチングを比較した場合、エッチレートはウエットエッチングの方が格段に大きく、装置価格もウエットエッチングの方が安価である。このため、ウエットエッチングが多用されているが、そのパターンサイズは線間距離で7μm程度が限界であり、これより微細なパターンの形成にはドライエッチングが必要とされている。その理由は、現像によってレジストが部分的に除去された基板と言っても、そのレジスト除去部分にはスカムと呼ばれる薄い有機物質層が残存しており、これがエッチング液をはじくためとされている。また、スカム以外にもエッチングに影響する因子がある。即ち人間、装置、空気等が基板汚染源として考えられ、クリーンルーム内に基板を放置しておくとも表面に有機物が付着し、エッチング不良が生じる。

【0005】このような現像後に残るスカム等の有機物を除去する方法の一つとして、光オゾンアッシングが考

えらわれている。光オゾンアッシングは、オゾンと紫外線の反応で生じたラジカルにより、レジスト除去部分に存在するスカム等の有機物を酸化分解除去する方法である。しかしながら、光オゾンアッシングには以下のような問題があり、その結果、線間距離で5μm以下というような微細パターンの形成にウエットエッチングを適用するのは依然として困難な状況である。

## 【0006】

【発明が解決しようとする課題】レジスト塗布を受けた基板に紫外線を照射すると、そのレジストが変質し、エッチング後の基板からレジストを除去するのが困難になるという本質的な問題がある。この問題のため、一般には現像後（エッチング前）の基板に光オゾンアッシングを行うのは不適とされている。

【0007】この問題を解決するために、紫外線を基板表面に照射せず、雰囲気中のオゾンにのみ照射して、光オゾンアッシングを行う技術が、特開平7-253677号公報に記載されている。しかしながら、この技術では、紫外線を基板表面に照射しないために、その紫外線を基板表面に照射する場合と比べて、有機物除去効果が低下する。

【0008】特開平7-253677号公報に記載された光オゾンアッシングでは、紫外線の発生源として低圧水銀ランプが使用されている。また、この光オゾンアッシングに限らず、一般の紫外線洗浄では、紫外線の発生源として低圧水銀ランプが使用されている。

【0009】低圧水銀ランプは、主に波長が254nmの紫外線を放射する。この紫外線はオゾンを分解し、これによりラジカルを生成するが、オゾンの存在が前提となるので、紫外線を照射する雰囲気にオゾンを供給する必要がある。そのため、設備が複雑となり、そのコストが上昇する。また、設備構造の複雑化は、後述するスループット性を低下させる原因にもなる。

【0010】低圧水銀ランプを用いた光オゾンアッシングの場合、有機物を完全に除去するためには2分程度の照射時間が必要になる。しかも、低圧水銀ランプで2分間もの紫外線照射を行うと、基板はかなりの高温に加熱される。一方、ウエットエッチングに使用されるエッチング液の温度は40℃程度に管理されている。そして、紫外線照射により高温に加熱された基板にエッチング液を接触させると、ヒートショックによって基板が割れる。このため、紫外線照射後に長い時間のクールダウンも必要になる。他方、スピンエッチャ等による高効率な枚葉式湿式処理の場合、スループット時間は1分程度である。このため、高効率処理では、スループットの点からも現像後（エッチング前）の光オゾンアッシングの適用は困難である。

【0011】特開平7-253677号公報に記載された光オゾンアッシングでは、基板表面に紫外線を照射しないことにより有機物除去効率が低下するので、スルー

ブット性能は更に劣ることが予想される。

【0012】ちなみに、現像後（エッチング前）に光オゾンアッシングを行わず、常温で基板をエッチング液と接触させた場合、基板がエッチング液の温度になるまでは所定のエッチングレートが確保されないの、エッチング時間が長くなり、そのレートのバラツキも生じる。

【0013】このように、特開平7-253677号公報に記載された光オゾンアッシングを含め、従来の現像後（エッチング前）の光オゾンアッシングには多くの問題がある。これらの問題のため、実際の操業でこの光オゾンアッシングを実施することは困難であり、とりわけスピネッチャ等による高効率な枚葉式湿式処理での実施が困難である。従って、線間距離で5  $\mu\text{m}$ 以下というような微細パターンの形成にウェットエッチングを適用するのは依然として困難な状況である。

【0014】本発明の目的は、線間距離で5  $\mu\text{m}$ 以下というような微細パターンの形成も可能なウェットエッチング方法を提供することにある。

【0015】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するために、本発明のウェットエッチング方法は、ウェットエッチング処理直前の基板に、172nmの波長を主体とする紫外線を照射し、紫外線の照射により加熱された状態の基板に対してウェットエッチング処理を行うものである。

【0016】172nmの波長を主体とする紫外線は、例えばエキシマランプにより発生させることができる。エキシマランプは、放電ガスが充填されたランプ内で発生した放電プラズマにより、励起され瞬間的にエキシマ状態となった放電ガスの原子が、このエキシマ状態から元の基底状態に戻る過程で、そのエキシマ特有のスペクトルを発光する現象を利用した紫外線ランプであり、放電ガスとしてXeガスを使用することにより、中心波長が172nmの単色光を発生する。

【0017】中心波長が172nmのエキシマ光は、大気中の酸素に吸収され、その酸素からオゾンを経由せずに直接ラジカルを生成する。また、その酸素をオゾン化し、このオゾンからラジカルを生成する機能も合わせもつ。従って、このエキシマ光をウェットエッチング処理直前の基板に照射すると、スクム等の有機物がラジカルにより酸化分解されるだけでなく、外部からのオゾンの供給が不要となる。即ち、大気雰囲気中での処理が可能となる。

【0018】しかも、このエキシマ光によると、紫外線の照射に伴うレジストの変質が回避される。なぜなら、エキシマ光は大気に照射されると大気中の酸素の吸収され減衰するため、基板上のレジストに直接的な影響を与えることが少ないからである。しかも、後で述べるように基板1枚当たりの照射時間が短くなり、この点からもレジストの変質が回避される。

【0019】加えて、エキシマ光によると、紫外線の照射に伴う基板の過度の加熱も回避される。なぜなら、このエキシマ光によると、有機物除去効果が低圧水銀ランプを使用した場合の数倍に達し、照射時間が30秒程度に短縮され、合わせて赤外線が発生が少ないからである。そして、この短時間照射により、基板はエッチング液と同程度の30~40℃にほどよく加熱され、照射終了直後にその基板をエッチング液と接触させても基板の割れが回避される。また、その接触開始から所定のエッチングレートが得られる。これらのため、低圧水銀ランプを用いる場合に比べてスループット性が著しく向上する。

【0020】そして、これらの作用の相乗の結果として、スピネッチャ等による高効率な枚葉式湿式処理での実施も可能となり、線間距離で5  $\mu\text{m}$ 以下というような微細パターンの形成にウェットエッチングを適用するのが可能となる。

【0021】

【発明の実施の形態】以下に本発明の実施形態を図面に基づいて説明する。図1は本発明のウェットエッチング方法を実施するのに適したエッチング装置の平面図である。

【0022】本エッチング装置は、LCD用のガラス基板60にウェットエッチングを行うものであり、先に本出願人が開発した放射型装置である（特願平9-190495号）。

【0023】即ち、このエッチング装置は、ダブルハンドロボット型式の基板授受ユニット10を中心として、その両側に第1の基板処理ユニット20と第2の基板処理ユニット20'を配置すると共に、手前側に、紫外線照射・両面洗浄ユニット30を配置し、更に、紫外線照射・両面洗浄ユニット30の片側に基板移載ユニット40及びロード・アンロードを兼ねるロードユニット50を配置した放射型レイアウトを採用している。

【0024】第1の基板処理ユニット20と第2の基板処理ユニット20'は、基本的に同じ構造のスピネッチャユニットであり、処理液の違いと僅かな仕様の違いにより、前者がエッチングユニット、後者が仕上げ洗浄・乾燥ユニットとして使用されている。

【0025】紫外線照射・両面洗浄ユニット30は、両面洗浄部の上に紫外線照射部を重ねたものである。紫外線照射部は、架台に載置された基板60に上方から、中心波長が172nmのエキシマ光を照射するエキシマランプユニットを備えており、基板60の仮置き台（パッファ）を兼ねている。

【0026】ロードユニット50は未処理の基板60を積載したストッカ70と、処理済の基板60を載置するストッカ80を定位置に位置決めする。基板移載ユニット40は、シングルハンドロボットにより、ストッカ70から未処理の基板60を取り出して紫外線照射・両面

洗浄ユニット30の紫外線照射部に載せると共に、その紫外線照射部に載せられている処理済の基板60をストック80に載せる。

【0027】そして、基板授受ユニット10は、そのダブルハンドロボットを用い、適宜紫外線照射・両面洗浄ユニット30の紫外線照射部をバッファとして使用しながら、第1の基板処理ユニット20、第2の基板処理ユニット20'及び紫外線照射・両面洗浄ユニット30に対して基板60の授受を行う。

【0028】一方、第1の基板処理ユニット20、第2の基板処理ユニット20'及び紫外線照射・両面洗浄ユニット30は、受け取った基板60に対して所定の処理を行う。これにより、ストック70内の未処理の基板70は順次ウエットエッチング処理されてストック80に搬入される。

【0029】即ち、現像処理を終えた基板60が、基板移載ユニット40によりストック70から取り出され、紫外線照射・両面洗浄ユニット30の紫外線照射部に搬入され、その基板60の上面に大気中で中心波長が172nmのエキシマ光が照射される。これにより、スカムが除去されると共に、予熱が行われる。

【0030】エキシマ光の照射が終わると、基板授受ユニット10により、基板60が紫外線照射部から取り出され、エッチングユニットである第1の基板処理ユニット20内に搬入される。第1の基板処理ユニット20では、回転する基板60の上面にエッチング液がスプレーされる。スプレーが終わると、窒素ガスバージにより、エッチング液が排除される。

【0031】液切りが終わると、基板授受ユニット10により、基板60が第1の基板処理ユニット20から取り出され、紫外線照射・両面洗浄ユニット30の両面洗浄部に搬入される。両面洗浄部の両面が純水スプレーにより粗洗浄される。

【0032】粗洗浄が終わると、基板授受ユニット10により、基板60が両面洗浄部から取り出され、第2の基板処理ユニット20'に搬入される。第2の基板処理ユニット20'では、回転する基板60の上面に純水がスプレーされ、仕上げ洗浄が行われる。スプレーが終わると、窒素ガスバージにより、乾燥が行われる。

【0033】乾燥が終わると、基板授受ユニット10により、基板60が第2の基板処理ユニット20'から取り出され、紫外線照射・両面洗浄ユニット30の紫外線照射部に搬入される。このとき、紫外線照射部はバッファとして使用される。

【0034】最後に、紫外線照射部内の基板60が、基板移載ユニット40によりロードユニット50に搬送され、ロードユニット50内のストック80に収納される。

【0035】次に、エッチング処理直前の基板に大気中で中心波長が172nmのエキシマ光を照射することの

効果を明らかにする。

【0036】LCD用のガラス基板の表面に成膜を行った後、その膜上にレジストを塗布し、プリベークした。このレジスト塗布の後、線幅が10μmで、線間距離が10μm、7μm、5μmとなるように露光現像を行った。レジストの現像を終えた基板表面に、大気中で中心波長が172nmのエキシマ光を30秒間照射した後、エッチング処理、粗洗浄、仕上げ洗浄、乾燥を順に実施した。その後にレジスト除去を行い、線間で下地であるガラス基板が完全に露出している場合に、エッチングが行えていると判断した。

【0037】エキシマランプとしては、ウシオ電機株式会社製造の誘電体バリア放電エキシマランプUER465308-172を使用した。エッチング液のスプレー時間は、エキシマ光を照射しない場合の、線間10μmでのジャストエッチング時間に設定した。

【0038】エキシマ光の照射により、基板は約40℃に加熱された。レジスト除去後の基板は10μm、7μm、5μmの全ての線間でエッチングが行われていた。

【0039】比較のために、エキシマ光の照射を行わなかった。レジスト除去後の基板は10μmの線間でのみエッチングが行われていた。

【0040】また、エキシマランプの代わりに低圧水銀ランプを用いて紫外線照射を行った。照射時間が30秒の場合は、基板が約60℃まで加熱されたため、40℃への冷却に60秒を要した。レジスト除去後の基板はエキシマ光の照射を行わない場合と同じであった。

【0041】また照射時間が2分間の場合は、基板が約100℃まで加熱され、40℃への冷却に120秒を要した。大気中照射のため（オゾンを使用しないため）、レジスト除去後の基板は10μm、7μmの線間でエッチングが行われ、5μmの線間ではエッチングが行われなかった。しかも、紫外線の長時間照射のために、レジスト除去では変質したレジストの一部が除去されずに線上に残留しているのが認められた。

【0042】

【発明の効果】以上の説明から明らかなように、本発明のウエットエッチング方法は、そのエッチング処理直前に基板表面に、172nmの波長を主体とする紫外線を照射することにより、基板表面に残存する不要な有機物質を大気中で短時間に分解除去することができ、レジスト除去に悪影響を及ぼす危険もない。しかも、その紫外線照射により、基板をエッチング処理に適した温度に予熱することができる。これらの結果、エッチング性のみならず、スループット性も合わせて改善され、スピンエッチャ等による高効率な枚葉式湿式処理への適用も可能となることから、線間距離で5μm以下というような微細パターンの形成に、高効率で経済的なウエットエッチングの適用が可能となる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】 本発明のウェットエッチング方法を実施するのに適したエッチング装置の平面図である。

【符号の説明】

10 基板授受ユニット

20 第 1 の基板処理ユニット

20' 第 2 の基板処理ユニット

30 紫外線照射・両面洗浄ユニット

40 基板移載ユニット

50 ロードユニット

60 基板

70, 80 ストッカ

【図 1】

